

CARACTERIZACION DEL OXIDO  $\text{La}_{1-g}\text{Sr}_g\text{MnO}_3$  CON TECNICAS DE DIFRACCION

Oel Guzmán y Paz del Angel

Subdirección de Investigación Aplicada, I.M.P.  
Eje Central L. Cárdenas 152, 07730 México, D.F..

Se sintetizaron perovskitas sustituyendo parcialmente al La con Cu, bajo la estequiometría  $\text{La}_{1-g}\text{Sr}_g\text{MnO}_3$ . La caracterización se llevó a cabo con difracción de rayos x y de electrones. Los resultados de rayos x demuestran que al aumentar el Sr, la fase tipo  $\text{LaMnO}_3$  ortorrómbica va disminuyendo y la fase tipo  $\text{SrMnO}_3$  ortorrómbica va en aumento, detectándose progresivamente el óxido  $\text{La}_2\text{O}_3$ . La difracción de electrones demuestra la presencia adicional de otras fases, cuyas estructuras son afines a la perovskita  $\text{SrMnO}_3$  a medida que g crece.

## INTRODUCCION.

La estructura cristalográfica cúbica [1] de las perovskitas ideales, con fórmula estequiométrica general  $\text{ABO}_3$ , puede distorsionarse de tal manera que cambie su simetría a otros tipos de estructuras [2], lo cual redundaría en la adquisición de nuevas propiedades por parte de estos materiales, como es el utilizarlos como catalizadores [3].

La sustitución parcial del átomo A mejora el funcionamiento de la perovskita en las reacciones de tipo reductivo [4], en tanto que con la sustitución del átomo B se puede obtener una perovskita excelente como catalizador en las reacciones oxidativas [5] y de oxidación parcial [6], reportándose resultados equivalentes a los obtenidos con el catalizador comercial [7] con la ventaja para las perovskitas, pues sus síntesis son más económicas y las reacciones donde intervienen se llevan a cabo a temperaturas bajas. Adicionalmente, este último punto es importante ya que en la combustión convencional se producen una gran cantidad de óxidos de nitrógeno [8], lo que se minimiza con la utilización de un catalizador tipo perovskita de naturaleza suprafacial [9].

En general, la utilización de los distintos tipos de perovskitas en el campo de la catálisis, como catalizadores en reacciones donde intervienen el oxígeno y/o el hidrógeno como uno de los reactantes y/o productos, es relativamente nueva [3,10,11]. En lo particular, la perovskita  $\text{LaMnO}_3$  [12] exhibe un comportamiento tanto oxidativo [13] como

reductivo [14], lo que la hace ser un buen candidato para estudiar el efecto de la estequiometría en sus propiedades físicas y químicas, y las repercusiones en su papel de catalizador [15] en la oxidación total del metano e hidrocarburos [16], entre otros ejemplos.

Puesto que el grado de la no estequiometría depende de las variables que intervienen en el método de preparación, como es el flujo y la temperatura de síntesis [17], un método alternativo para variar el contenido del oxígeno en la perovskita es por la sustitución parcial de los cationes metálicos con cationes de valencia menor. En el presente trabajo se estudian los cambios que sufre la perovskita  $\text{LaMnO}_3$  por la sustitución parcial del lantano por estroncio.

La caracterización se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos x.

## EXPERIMENTAL

Las síntesis de los materiales de la familia tipo perovskita La-Mn, se realizó siguiendo métodos cerámicos [18], a partir de óxidos metálicos ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ) y del nitrato de estroncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ), mezclando cantidades de óxidos metálicos con/sin nitrato de estroncio, dependiendo del caso, en proporciones de acuerdo a la estequiometría del compuesto que se desea preparar. Enseguida se mezclan y se homogeneizan en un mortero, para de ahí darles un primer tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  durante 14 horas. Al término de

este tratamiento se vuelve a homogeneizar a cada una de las mezclas, para después someterlas a un segundo tratamiento térmico, en presencia de oxígeno, a una temperatura de 1050°C para la perovskita LaMnO<sub>3</sub>, y de 1100°C, para las sustituidas parcialmente, siendo sus tiempos de tratamientos de 30 y 40 horas, respectivamente. Al término de este segundo tratamiento, todas las muestras presentan un color oscuro. En la TABLA I se resumen las características estequiométricas de cada una de las preparaciones realizadas.

TABLA I.- Fórmula Para Los Compuestos Propuestos.

valor g	X	Compuesto
0	Sr	LaMnO <sub>3</sub>
0.3	Sr	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>
0.4	Sr	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> MnO <sub>3</sub>
0.5	Sr	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>

Los sólidos resultantes fueron analizados por rayos x con un Difractómetro Siemens D500, equipado con tubo de ánodo de Cu y un monocromador, y por microscopía electrónica de transmisión con un microscopio electrónico JEOL 100CX.

La preparación de las muestras para los análisis de rayos x y de microscopía electrónica de transmisión, son las utilizadas comúnmente: para rayos x cada muestra, en forma de polvo, se depositó en un soporte de vidrio; y para las observaciones por MET, las muestras se depositaron en rejillas de cobre, las cuales previamente se les cubre con una capa delgada de colodión, seguida de una película de carbón. La indexación de los patrones de difracción se realizó en forma estandar: se utilizaron las tarjetas del archivo de la ASTM, que contienen las distancias interplanares y los porcentajes de las intensidades de las reflexiones correspondientes, y adicionalmente para los análisis de patrones de MET es necesario calcular la simetría angular.

#### RESULTADOS Y COMENTARIOS

En la figura 1 se presentan los patrones de difracción de rayos x para cada una de las síntesis realizadas, y tomando en cuenta de que las preparaciones propuestas se tratan de compuestos estequiométricamente relacionados, en la Tabla II se presentan las contribuciones porcentuales de las fases homólogas a LaMnO<sub>3</sub> y a SrMnO<sub>3</sub>, respectivamente, las cuales fueron calculadas,

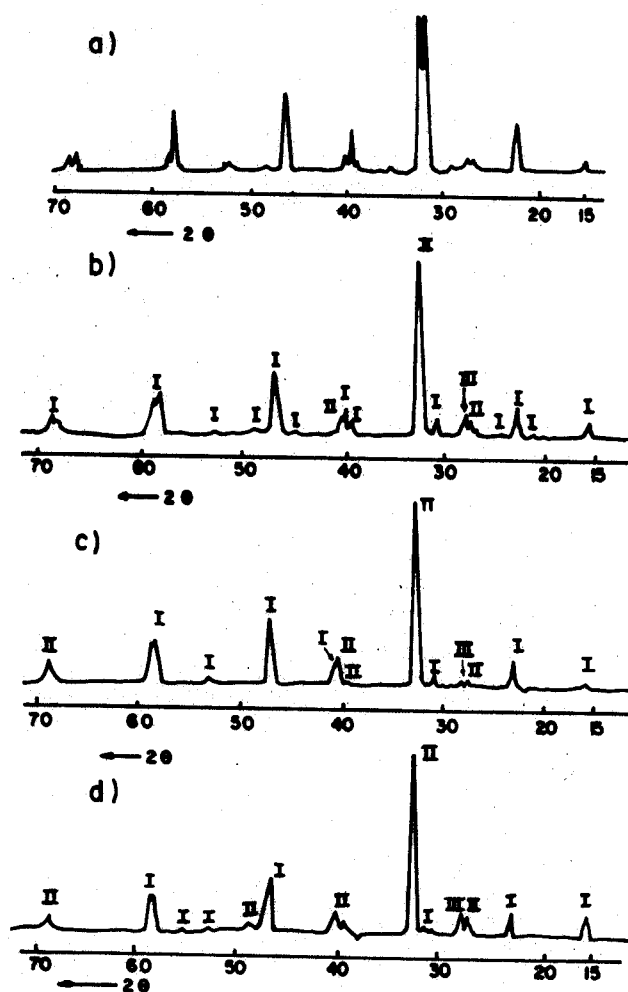


FIGURA 1.- Difractogramas de Rayos X para los sólidos obtenidos con: a) g=0.0, LaMnO<sub>3</sub> exclusivamente; b) g=0.3, donde I-LaMnO<sub>3</sub>, II-SrMnO<sub>3</sub> y III-SrMnO<sub>2.5</sub>; c) g=0.4, donde I,II igual que en b) y III-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; d) g=0.5, con I,II y III igual que en c).

TABLA II.- Contribuciones en Porcentaje de las Fases Presentes y Obtenidas de los Respective Difractogramas.

g	LaMnO <sub>3</sub>	SrMnO <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
: 0.0	100.0	-	-
: 0.3	55.6	44.4	0
: 0.4	45.0	53.4	1.6
: 0.5	37.3	57.7	5.0

a primera aproximación, de la relación de las áreas de los picos individuales al área total de los picos presentes en el difractograma, con el objeto de hacer un análisis cualitativo.

La figura 1a) es el difractograma de la síntesis realizada con  $g=0.0$ , identificándose como la perovskita  $\text{LaMnO}_3$ . La figura 1b) es el patrón de rayos x de la preparación obtenida con  $g=0.3$ , identificándose picos que pertenecen a las fases  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$  y  $\text{SrMnO}_{2.5}$ ; y de la Tabla II se observa que la fase  $\text{LaMnO}_3$  esta en mayor proporción, siendo menor la presencia de la fase  $\text{SrMnO}_3$ . En términos de porcentajes, se encuentra que en general hay un 56 % de la fase tipo  $\text{LaMnO}_3$  y un 44 % de compuestos del grupo  $\text{SrMnO}_3$ .

Para la síntesis realizada con  $g=0.4$  la figura 1c) es el patrón de difracción de rayos x, cuyos picos se identifican como las fases  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ . En la Tabla II se aprecia, para este caso, una contribución del 45 % de  $\text{LaMnO}_3$ , del 53.4 % de  $\text{SrMnO}_3$  y del 1.6 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Así, en esta síntesis la presencia de la perovskita Sr-Mn empieza ligeramente a prevalecer sobre la perovskita La-Mn; otro detalle es, que el lantano no se combina totalmente con el Mn o Sr, lo que se refleja por la presencia de una pequeña cantidad de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

En la figura 1d) se presenta el patrón de rayos x correspondiente a la síntesis realizadas con  $g=0.5$ , y en el cual se identifican picos pertenecientes a las fases  $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{La}_2\text{O}_3$ . En la Tabla II, se encuentra que la perovskita  $\text{SrMnO}_3$  es la fase mayoritaria, contribuyendo con el 57.7 %, en tanto que la perovskita  $\text{LaMnO}_3$  lo hace con un 37.3 % y la fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  con un 5 %, de aquí que a estos valores de  $g$  la formación de la perovskita  $\text{LaMnO}_3$  se inhibe, en tanto que la perovskita  $\text{SrMnO}_3$  y la fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  ven favorecido sus crecimientos. El comportamiento de esta última se debe a que parte de ella no reacciona por no haber Mn disponible.

En la figura 2 se presenta un ejemplo de la serie de patrones de difracción electrónica obtenidos para la muestra sintetizada con  $g=0.0$ , así como la imagen de campo claro del cristal difractor, de morfología irregular. Cada uno de sus patrones de difracción electrónica se indexaron como  $\text{LaMnO}_3$ , de simetría ortorrómbica. Los resultados de microscopía electrónica demuestran que la síntesis de  $\text{LaMnO}_3$ , esta formada de una sola fase.

Las figuras 3 y 4 ejemplifican el tipo de patrones de difracción electrónicos obtenidos para la síntesis realizada con  $g=0.3$ . Estos patrones se indexaron como pertenecientes a las fases  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  y  $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$ , que están presentes adicionalmente a las fases  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{SrMnO}_3$ , pero que por rayos x no se detectaron.

Con respecto a la síntesis realizada con  $g=0.4$  en las figuras 5 y 6 se ejemplifican el tipo de patrones de difracción electrónicos que se obtu-

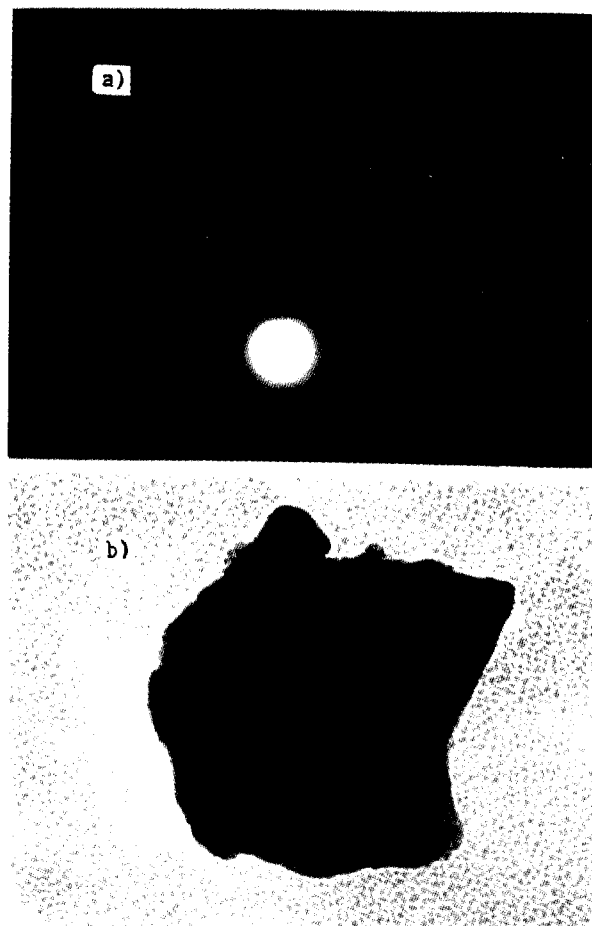


FIGURA 2.- a) Patrón de Difracción de Electrones, a lo largo de  $[001]$ , del cristal en b), identificado como  $\text{LaMnO}_3$ .



FIGURA 3.- Patrón de Difracción de Electrones a lo largo de  $[010]$  e identificado como  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ .



FIGURA 4.- Patrón de Difracción de Electrones a lo largo de [100] e indexado como La<sub>4</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>11</sub>.



FIGURA 5.- Patrón de Difracción de Electrones a lo largo de [001] e identificado como SrMnO<sub>2.694</sub>.



FIGURA 6.- Patrón de Difracción de Electrones a lo largo de [130] e identificado como SrMnO<sub>3-x</sub>.

vieron de cristales que conforman este sólido, los cuales se identificaron como las fases SrMnO<sub>2.694</sub> y SrMnO<sub>3-x</sub>, fases que en los análisis por rayos x no se encontraron. Las figuras 7 y 8 son patrones de difracción electrónicos de algunos monocristales pertenecientes a la muestra sintetizada con  $g=0.5$ , estos patrones se identificaron como SrMnO<sub>3</sub> y [LaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>]<sub>40M</sub>, respectivamente.

Comparando entre si los resultados obtenidos en la caracterización de cada una de las muestras sintetizadas con sustitución parcial, se encuentra que, por rayos x, la formación de la fase LaMnO<sub>3</sub> se va inhibiendo a medida que  $g$  aumenta, en tanto que la fase SrMnO<sub>3</sub> se ve favorecida de manera que existe un equilibrio entre estas dos fases para cuando  $g=0.4$ . Al ir disminuyendo la población resultante de LaMnO<sub>3</sub>, la fase La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> va aumentando porque posiblemente no reacciona, por falta de manganeso.



FIGURA 7.-Patrón de Difracción de Electrones a lo largo de [010] e identificado como SrMnO<sub>3</sub>.

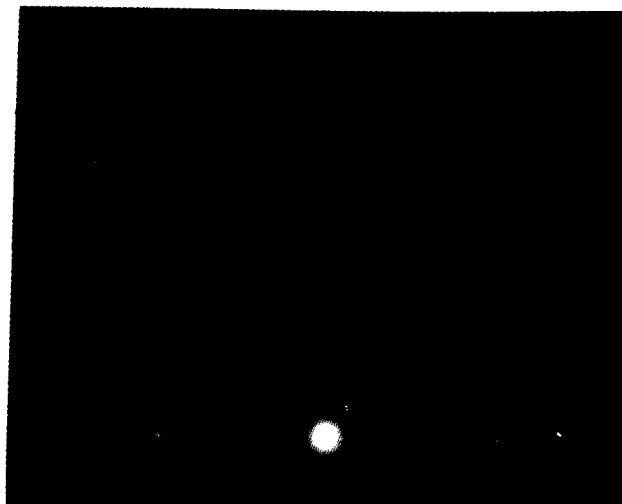


FIGURA 8.-Patrón de Difracción de Electrones a lo largo de [201] e identificado como [LaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub>]<sub>40M</sub>.

Las imágenes de campo claro obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, muestran que los cristales presentan una morfología irregular. Los patrones de difracción demuestran que el grupo de fases homólogas a la fase  $\text{LaMnO}_3$  es inicialmente la más abundante, hasta llegar a la síntesis con  $g=0.5$  donde el grupo de la perovskita  $\text{SrMnO}_3$  es el que prevalece.

La microscopía electrónica de transmisión (MET), en modo de difracción, permitió determinar fases, que por rayos x no se detectaron, y esto es congruente con cada una de estas técnicas, ya que mientras una de ellas, rayos x, proporciona información a nivel macro, áreas de análisis de aproximadamente  $.5 \text{ cm}^2$ , la MET lo hace a nivel micro, áreas de observación de  $400 \mu\text{m}^2$ . Las fases adicionalmente identificadas con el uso del MET, están presentes en cada una de las muestras en una concentración menor al 5 %, límite inferior para que por difracción de rayos x sean detectadas, y sus estructuras y composiciones no corresponden a fases tipo perovskita, por lo que, aunque están en pequeñas cantidades, es posible que sean importantes en el desempeño catalítico de estos sólidos. Este punto es posible de corroborar, al realizarse sus evaluaciones catalíticas.

#### CONCLUSIONES

Los resultados de rayos x de la síntesis realizada con  $g=0.0$  y utilizando tratamientos de  $1050^\circ\text{C}$  durante 30 horas y con flujo de oxígeno, demuestran que el sólido resultante se trata del óxido, tipo perovskita,  $\text{LaMnO}_3$ . Esto se corrobora con los resultados de microscopía electrónica de transmisión, lo que permite afirmar que esta síntesis está formada de una sola fase.

Con respecto a las perovskitas sintetizadas sustituyendo parcialmente al catión La con Sr, se encuentra que la fase  $\text{LaMnO}_3$  va disminuyendo a medida que la presencia inicial del estroncio crece, en tanto que la fase  $\text{SrMnO}_3$  va aumentando. Además, el óxido de lantano,

utilizado como reactante, progresivamente deja de entrar en reacción y su presencia, al final de la síntesis, va creciendo a medida que el Sr inicial se incrementa. El valor de  $g=0.4$  parece ser el de equilibrio, pues es a esa  $g$  cuando se detecta casi la misma proporciones en la formación de las perovskitas  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{SrMnO}_3$ .

Por MET se detectan fases adicionales que por rayos x no es posible, y cuya presencia, aún en pequeñas cantidades, es factible que sean importantes en el desempeño catalítico de estos sólidos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. R.J.H. Voorhoeve, D.W. Johnson, Jr., J.P. Remeika, and P.K. Gallagher, *Science* 195(4281), 827(1977).
2. R.M. Hazen, *Scientific American*, 52 june(1988).
3. P.G. Dickens y M.S. Whittingham, *Trans. Faraday Soc.* 61, 1226(1965).
4. R.J.H. Voorhoeve, et al., *J. Solid State Chemistry* 14, 395(1975).
5. P.K. Gallagher, et al., *J. Amer. Ceramic Soc.* 60(1-2), 28(1977).
6. R. Pitchai et al., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 28(1), 13(1986).
7. H. Arai et al., *Applied Catalysis* 26, 265(1986).
8. S.M. Decorso, *Power* 25, 60(1981).
9. J.P. Coattures et al., *High Temp. Science* 13, 331(1980).
10. W.F. Libby, *Science* 171, 499(1971).
11. G.L. Bauerle et al., *Chem. Eng. J. (Lausanne)* 4, 199(1972).
12. G. Parravano, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 1497(1953).
13. M. Iwamoto et al., *J. Phys. Chem.* 82, 2564(1978).
14. J.M. Tascón y L. González, *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 121, 79(1980).
15. L.G. Tejuca, *J. Less-Common Metals* 146, 261(1989).
16. P.K. Gallagher et al., *Mater. Res. Bull.* 9, 1345(1974).
17. E.G. Vrieland, *J. Catalysis* 32, 415(1974).
18. M.A. Beno et al., *Appl. Phys. Lett.* 51(1), 57(1987).